

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 MARS 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

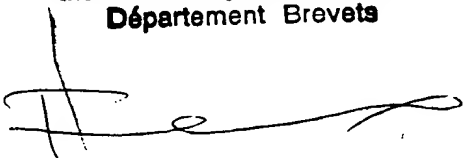

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE <u>25.05.2000</u> LIEU <u>99</u> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0006803 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 25 MAI 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE François ANDREEFF Ingénieur en Chef au Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4, avenue de Bois-Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) Solgel3-FA/SH			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Matériaux comportant des groupements organiques contenant du soufre et du phosphore lié par l'intermédiaire d'atomes d'oxygènes à un oxyde minéral			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme professionnel	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	1 et 4, avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL-MALMAISON
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.60.00	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	25.05.2000	
LIEU	99	
N° D'ENREGISTREMENT	0006803	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W /260899

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		
6 MANDATAIRE		
Nom	ANDREEFF	
Prénom	François	
Cabinet ou Société	INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 et 4, avenue de Bois-Préau
	Code postal et ville	92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX
N° de téléphone (facultatif)	01.47.52.62.84	
N° de télécopie (facultatif)	01.47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance	Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition.) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence).		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  FRANÇOIS ANDREEFF Ingénieur en Chef		

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

000 6803

TITRE DE L'INVENTION :

Matériaux comportant des groupements organiques contenant du soufre et du phosphore lié par l'intermédiaire d'atomes d'oxygènes à un oxyde minéral

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

François ANDREEFF
Ingénieur en Chef au Département Brevets
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
1 et 4, avenue de Bois-Préau
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

FORESTIERE Alain,
demeurant 1369, Chemin du Pelet 69390 VERNAISON FRANCE

MUTIN P. Hubert,
demeurant 5, rue Ravel 34830 CLAPIERS FRANCE

VIOUX André,
demeurant 3, lotissement Mas de Priou II 34980 FONFERRIER SUR LEZ FRANCE

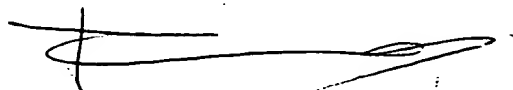
GUERRERO Gilles,
demeurant 42, rue des Grenadiers 34500 BEZIERS

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Rueil, le 24/05/00

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
Département Brevets



FRANÇOIS ANDREEFF
Ingénieur en Chef

THIS PAGE BLANK (CSP70)

La présente invention concerne des matériaux comportant des groupements organiques contenant du phosphore lié par l'intermédiaire de liaisons covalentes à un oxyde minéral et un autre groupe fonctionnel terminal tel que par exemple un groupe fonctionnel contenant du soufre ainsi que leur préparation. Elle concerne également les diverses applications de ces matériaux notamment en catalyse en particulier quand le groupement organique contenant du soufre est un groupe terminal sulfonique ou un dérivé sulfonique, également comme adsorbant ou complexant en particulier quand le groupement organique contenant du soufre est un groupe terminal thiol ou un dérivé du groupe thiol tel que par exemple un sulfure ou un polysulfure.

10 Ces matériaux offrent une alternative aux matériaux résultant du greffage de groupements organosiliciés sur des oxydes minéraux ou des polysiloxanes réticulés, pour l'hétérogénéisation par greffage de fonctions organiques. L'utilisation de groupements phosphorés et organophosphorés présente différents avantages par rapport à l'utilisation de groupement organosiliciés. La facilité de formation et la stabilité des liaisons P-O-métal permet l'utilisation de matrices d'oxydes minéraux autres que la silice (par exemple l'alumine, le dioxyde de zirconium ou le dioxyde de titane) offrant une meilleure stabilité chimique. L'absence de réactions d'homocondensation POH/POH dans les conditions usuelles de préparation assure une meilleure homogénéité c'est-à-dire la formation des seules liaisons P-O-métal à l'exclusion des liaisons P-O-P.

20 Des matériaux utilisés en particulier comme adsorbant obtenus par réaction entre les sites réactifs de particules d'oxydes/hydroxydes sur un composé phosphoré contenant un ou plusieurs groupes organiques acides sont par exemple décrits dans les brevets US 4,788,176, US 4,994,429. Selon l'enseignement de ces brevets ces composés sont obtenus par greffage des oxydes/hydroxydes à l'aide de composés acides tels que des dérivés des acides phosphoniques ou phosphiniques. Le greffage débute à un pH très acide par exemple égal à 1,8 ce qui entraîne une formation de phosphonate d'aluminium dans le cas où les particules sont des particules d'alumine. Par ailleurs l'utilisation de composés acides pour effectuer le greffage peut conduire à la formation de multicouches ce qui est défavorable dans les utilisations de ces solides notamment en catalyse.

30 Seul le brevet US 4,994,429 donne un exemple d'un oxyde d'aluminium greffé par un groupe fonctionnel contenant du soufre sous forme d'un groupe sulfonique qui est introduit par mise en réaction du solide minéral, greffé à l'aide de l'acide phényl-phosphonique, avec de l'acide sulfurique fumant c'est-à-dire contenant de l'anhydride sulfurique, donc un milieu très acide avec un risque non négligeable d'attaque de l'alumine.

On a maintenant découvert un solide fonctionnalisé et une méthode de préparation par gélification à partir de précurseurs moléculaires de ce solide permettant de s'affranchir des inconvénients de la méthode de préparation de l'art antérieur et d'introduire la fonctionnalité souhaitée soit avant ou après l'étape de gélification.

5

Dans sa définition la plus large le solide fonctionnalisé objet de la présente invention peut se définir comme un matériau comportant des groupements organiques contenant du soufre et du phosphore reliés entre eux par une chaîne hydrocarbonée et liés par l'intermédiaire du phosphore et d'atomes d'oxygènes à un oxyde minéral d'un ou plusieurs éléments M, lesdits matériaux étant

10 caractérisés en ce qu'ils comportent des liaisons M-O-M', M' représentant un élément d'un oxyde minéral identique ou différent de M, en ce que le rapport élément M sur phosphore est d'environ 0,5 : 1 à environ 500 : 1 et en ce que chaque atome de phosphore des groupements phosphorés forme au moins une liaison P-O-M et/ou P-O-M'.

15 Selon une forme particulière le matériau de la présente invention est un matériau dans lequel M et M' représente le même élément. Le rapport élément M sur phosphore est le plus souvent d'environ 0,5 : 1 à environ 150 : 1 et de préférence d'environ 0,5 : 1 à environ 20 : 1. Le rapport soufre sur phosphore est habituellement d'environ 0,05 : 1 à environ 10 : 1, souvent d'environ 0,1 : 1 à environ 5 : 1 et le plus souvent d'environ 0,4 : 1 à environ 2 : 1.

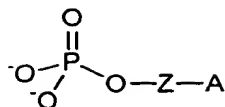
20

Le matériau de la présente invention est habituellement un matériau dans lequel M et M' désigne un élément des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIIA, IVA, des lanthanides ou des actinides de la classification périodique des éléments et souvent M et M' désigne un élément choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, le fer, l'aluminium, le silicium et l'étain

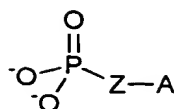
25 et de préférence parmi les éléments du groupe comprenant le titane, le zirconium et l'aluminium.

Le groupement organique contenant du soufre est de préférence choisi parmi les groupes thiols et leurs dérivés, les groupes acides sulfoniques et leurs dérivés.

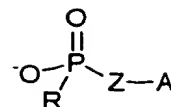
30 Les groupements phosphorés sont habituellement des groupements de type phosphates, phosphonates ou phosphinates représentés ci-après



Phosphate



Phosphonate



Phosphinate

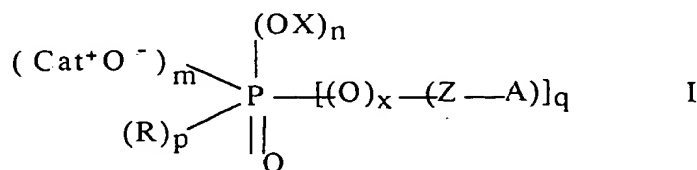
Exemples de groupements phosphorés

Dans cette représentation A désigne le groupement organique contenant du soufre et Z est un
 5 groupe hydrocarboné défini ci-après en liaison avec le procédé de préparation des matériaux selon la présente invention.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un matériau tel que défini ci-devant
 dans lequel on met en contact au moins un composé phosphoré de formule I définie ci-après
 10 (éventuellement en solution dans un solvant) avec au moins un précurseur de l'oxyde minéral qui peut être un dérivé alcoxylé de formule $\text{M}(\text{OR}')_z$ ou un dérivé halogéné de formule $\text{M}(\text{Hal})_z$ dans lesquelles z est égal à la valence de l'élément M défini ci-devant, Hal est un atome d'halogène par exemple un atome de chlore ou de brome, R' est un groupe hydrocarboné, ou un autre composé de l'élément M (carboxylate, sulfate, nitrate, hydroxyde ou oxychlorure par exemple). On utilisera
 15 le plus souvent au moins un précurseur choisi dans le groupe formé par les dérivés alcoxylés de formule $\text{M}(\text{OR}')_z$ et les dérivés halogénés de formule $\text{M}(\text{Hal})_z$ dans lesquelles z est égal à la valence de l'élément M défini ci-devant, Hal est un atome d'halogène par exemple un atome de chlore ou de brome, R' est un groupe hydrocarboné contenant le plus souvent de 1 à 12 atomes de carbone.

20

La formule des composés phosphorés peut s'écrire:



dans laquelle la somme $m+n+p+q$ est égale à 3, $m=0, 1$ ou 2 , $q=0, 1$ ou 2 , $x=0$ ou 1 , $p=0, 1$ ou 2 , R est un groupe hydrocarboné, X est un groupe hydrocarboné ou un groupe de formule SiR''_3 , dans lequel R'' est un groupe hydrocarboné, Z est un groupe hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes, Cat^+ est un cation monovalent et A est un groupe contenant du soufre ou un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre.

Le plus souvent on met en contact un dérivé alcoylé de formule M(OR')_2 dans laquelle R' est un groupe alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence de 1 à 6 atomes de carbone avec une solution dans un solvant du composé phosphoré de formule I dans laquelle Cat^+ est un proton H^+ , R est un groupe alcoyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe alkyl-aryle ayant de 7 à 24 atomes de carbone, X est un groupe de formule SiR''_3 dans lequel R'' est un groupe hydrocarboné ayant par exemple de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant par exemple de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe alkyl-aryle ayant par exemple de 7 à 24 atomes de carbone, Z est un groupe alkylique bivalent saturé ou non ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe arylique bivalent ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe bivalent alkyl-arylique ou aryl-alkylique ayant de 7 à 24 atomes de carbone et A est un groupe contenant du soufre choisi parmi les groupes thiols et leurs dérivés, les groupes acides sulfoniques et leurs dérivés. Ce groupe A est de préférence un groupe thiol de formule $-\text{SH}$ ou un groupe sulfonique de formule $-\text{SO}_3^-\text{Cat}^+$ dans lequel Cat^+ représente un proton H^+ ou un cation monovalent tel que par exemple un cation d'un métal alcalin. Le groupe A peut également être un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre, le plus souvent un groupe halogéné.

Le composé phosphoré de formule I est de préférence un composé de formule I dans laquelle $m=2$, $q=1$ et $n=p=\text{zéro}$ ou un composé de formule I dans laquelle $n=2$, $q=1$ et $m=p=\text{zéro}$. La formation du solide fonctionnalisé de la présente invention peut être décrite comme résultant de la formation de liaisons M-O-P ou M'-O-P par condensation des fonctions P-OX ou $\text{P-O}^-\text{Cat}^+$ du composé phosphoré avec les fonctions du dérivé de l'élément M ou M' et par complexation du groupement phosphoryl sur l'élément M , et de la formation de liaisons M-O-M ou M'-O-M par hydrolyse-condensation des fonctions de l'élément M ou M' .

Le composé phosphoré de formule I que l'on utilise est de préférence un composé dans lequel Z est un groupe alkylique bivalent saturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupe polyméthylène et souvent un groupe polyméthylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone. Le solvant

du composé phosphoré de formule I est par exemple un solvant organique tel que le tétrahydrofurane ou le diméthylsulfoxyde ou le dichlorométhane, ou un solvant minéral tel que de l'eau. On ne sortirai pas du cadre de la présente invention en utilisant un mélange d'au moins deux solvants.

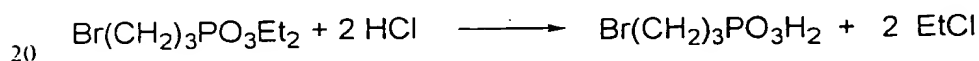
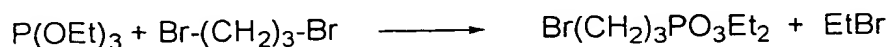
5

Les diverses étapes de préparation des matériaux selon la présente invention sont individuellement des étapes classiques bien connues des hommes du métier et dont une référence sera donnée dans les exemples suivants qui illustre l'invention sans en limiter la portée.

10 Exemple1

Dans cet exemple on prépare un solide fonctionnalisé contenant un groupe bromo qui est ensuite transformé en un solide fonctionnalisé contenant un groupe thiol.

Dans une première étape on a préparé selon la réaction d'Arbuzov (March, J Advanced Organic
15 Chemistry, 3ième édition, John Wiley & Sons, New-York, 1985 p. 848) un phosphonate de formule $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ (I'). La deuxième étape de cette préparation est une hydrolyse des liaisons P-OEt en liaison P-OH qui permet d'obtenir l'acide phosphonique de formule $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ (I).



20

Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on introduit 1 équivalent de triéthylphosphite et 1,5 équivalent de 1,3-dibromopropane. Le réacteur est porté à 140 °C maintenu à cette température, sous agitation pendant 24 h. Après distillation sous une pression de 0,1 millibar (mbar) (10
25 Pascal) à une température moyenne en fond de colonne de 90 °C on obtient le diéthyl bromopropylphosphonate de formule $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ (I') avec un rendement de 60 % en moles par rapport au triéthylphosphite introduit. Ce composé de formule (I') est ensuite porté au reflux pendant 24 heures dans de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré puis après évaporation sous une pression de 10 mbar à une température de 90 °C pendant 1 heure et recristallisation dans
30 l'acétonitrile on obtient l'acide phosphonique de formule $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ (I).

Dans un réacteur on introduit à température ambiante 2,028 g soit 0,01 mole de l'acide phosphonique de formule (I) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ dissous dans 15 millilitres (ml) de tétrahydrofurane sec (THF), puis sous atmosphère d'azote on ajoute sous agitation 0,03 mole soit 8,53 g de tétraisopropoxytitanate de formule $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. On ajoute ensuite goutte à goutte 0,05 mole soit 0,9 g d'eau diluée dans 10 ml de THF. Après 2 heures d'agitation à température ambiante le solide obtenu est lavé successivement à l'aide de THF, de méthanol puis d'acétone. Ce solide est ensuite séché sous une pression de 0,05 mbar à 100 °C pendant 5 heures pour donner le solide A. Le solide A est ensuite fonctionnalisé selon la procédure ci-après utilisant une réaction classique de remplacement de l'atome d'halogène par un groupe thiol décrite dans le livre de March, J Advanced Organic Chemistry, 3 ième édition, John Wiley & Sons, New-York, 1985 p. 360. Dans un réacteur contenant 0,56 g soit 10 millimoles d'hydrogénosulfure de sodium en solution dans 25 ml de méthanol on ajoute 1,3 g du gel solide A. Le tout est ensuite porté au reflux pendant 10 heures sous atmosphère d'azote. Après filtration on récupère un solide que l'on lave successivement avec du méthanol, de l'eau et de l'acétone. Le solide est ensuite séché sous une pression de 0,05 mbar à 100°C pendant 5 heures pour donner le solide B.

L'analyse élémentaire du solide B donne les résultats suivant : Ti 31,9 %, P 6,1 %, S 4,4 %, Br inférieur à 0,1 %. Soit un rapport Ti/P de 3,4 et un rapport S/P de 0,7.

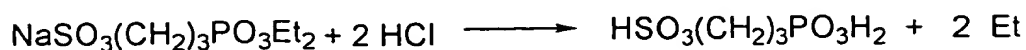
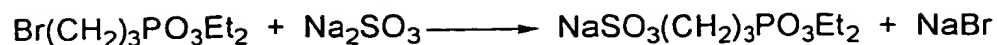
Le spectre de RMN du phosphore 31 du solide B (voir figure 1) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic large à 26,2 ppm correspondant à des groupes phosphonates liés à des atomes de titane ; le spectre de RMN du carbone 13 du solide B réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre trois pics à 25,9 ppm, 22,2 ppm et 39,3 ppm correspondant aux trois groupes méthylènes dans l'enchaînement $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$.

Exemple 2

Dans cet exemple on prépare un solide fonctionnalisé contenant un groupe acide sulfonique.

Dans une première étape on a préparé selon la procédure décrite précédemment le phosphonate de formule $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ (I'). Ce phosphonate est ensuite fonctionnalisé selon la procédure ci-après utilisant une réaction classique de remplacement de l'atome d'halogène par un groupe sulfonate décrite dans le livre de March, J Advanced Organic Chemistry, 3 ième édition, John Wiley & Sons, New-York, 1985 p. 363 afin d'obtenir le phosphonate de formule $\text{NaSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ (II). La dernière étape de cette préparation est une hydrolyse des liaisons P-

OEt en liaison P-OH qui permet d'obtenir l'acide phosphonique de formule $\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ (II').



5

Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on ajoute 0,1 équivalent (25,91 g) de diéthyl bromopropylphosphonate $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ (I') à une solution bouillante de 0,13 équivalent (12,61 g) de sulfite de sodium Na_2SO_3 dans 50 ml d'eau. Après 1 heure à reflux la solution est refroidie puis éluee à travers une résine Dowex 50W-X8 (H^+). Après évaporation sous pression
10 réduite (15 mbar) à 100 °C on obtient une huile qui est portée au reflux pendant 24 heures dans de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré (32 % en poids). Après évaporation sous pression réduite (15 mbar) à 100 °C on obtient un liquide visqueux. Ce liquide est repris dans 250 ml d'eau bouillante. La solution obtenue est diluée à travers une résine Dowex 50 W-XB (H^+). Le précipité obtenu est filtré, puis repris dans 250 ml d'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique
15 concentré jusqu'à dissolution. La solution obtenue est éluee à travers une résine Dowex 50W-X8 (H^+). Après évaporation sous pression réduite (10 mbar) à 90 °C puis sous pression réduite (0,05 mbar) à 90 °C pendant 15 heures, on obtient l'acide phosphonique de formule $\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ (II').

20 Dans un réacteur on introduit à température ambiante 1,56 g soit 0,01 mole de l'acide phosphonique de formule $\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ (II') dissous dans 25 millilitres (ml) de diméthylsulfoxyde (DM50), puis sous atmosphère d'azote on ajoute sous agitation 0,05 mole soit 14,21 g de tétraisopropoxytitanate de formule $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. On ajoute ensuite goutte à goutte 0,1 mole soit 1,8 g d'eau diluée dans 15 ml de THF.

25 Après 2 heures d'agitation à température ambiante on isole par filtration un solide que l'on lave successivement avec du THF, du méthanol, de l'eau et de l'acétone. Le solide est ensuite séché sous une pression de 0,05 mbar à 100°C pendant 5 heures pour donner le solide C.

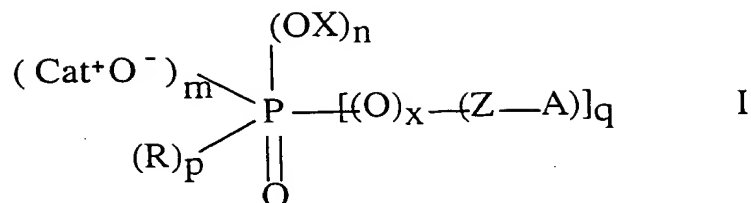
L'analyse élémentaire du solide C donne les résultats suivant : Ti 35,6%, P4,8%, S 6,5%. Soit un
30 rapport Ti/P de 4,8 et un rapport S/P de 0,8.

Le spectre de RMN du phosphore 31 du solide C (voir figure 1) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic large à 25,1 ppm correspondant à des groupes phosphonates liés

à des atomes de titane ; le spectre de RMN du carbone 13 du solide C réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre trois pics à 26,2 ppm, 19,9 ppm et 53,1 ppm correspondant aux trois groupes méthylènes dans l'enchaînement $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$.

REVENDICATIONS

- 1- Matériaux comportant des groupements organiques contenant du soufre et du phosphore reliés entre eux par une chaîne hydrocarbonée et liés par l'intermédiaire du phosphore et d'atomes d'oxygènes à un oxyde minéral d'un ou plusieurs éléments M, lesdits matériaux étant caractérisés en ce qu'ils comportent des liaisons M-O-M', M' représentant un élément d'un oxyde minéral identique ou différent de M, en ce que le rapport élément M sur phosphore est d'environ 0,5 : 1 à environ 500 : 1 et en ce que chaque atome de phosphore des groupements phosphorés forme au moins une liaison P-O-M et/ou P-O-M'.
- 10 2- Matériaux selon la revendication 1 dans lesquels M et M' représentent le même élément.
- 3- Matériaux selon la revendication 1 ou 2 dans lequel M et M' désignent un élément des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIIA, IVA, des lanthanides ou des actinides de la
- 15 classification périodique des éléments.
- 4- Matériaux selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel M et M' sont choisis parmi les éléments du groupe comprenant le titane, le zirconium, le fer, l'aluminium, le silicium et l'étain et de préférence parmi les éléments du groupe comprenant le titane, le zirconium et l'aluminium.
- 20 5- Matériaux selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le groupement organique contenant du soufre est choisi parmi les groupes thiols et leurs dérivés, les groupes acides sulfoniques et leurs dérivés.
- 25 6- Procédé de préparation d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel on met en contact au moins un dérivé halogéné de formule $M(\text{Hal})_z$ ou au moins un dérivé alcoylé de formule $M(\text{OR}')_z$ dans lesquelles z est égal à la valence de l'élément M, Hal est un atome d'halogène, R' est un groupe hydrocarboné, ou au moins un composé de l'élément M choisi dans le groupe formé par les carboxylates, les sulfates, les nitrates, les hydroxydes et les oxychlorures,
- 30 avec au moins une solution dans un solvant d'au moins un composé phosphoré de formule I



10

dans laquelle la somme $m+n+p+q$ est égale à 3, $m=0, 1$ ou 2 , $q=0, 1$ ou 2 , $x=0$ ou 1 , $p=0, 1$ ou 2 , R est un groupe hydrocarboné, X est un groupe hydrocarboné ou un groupe de formule SiR''_3 , dans lequel R'' est un groupe hydrocarboné, Z est un groupe hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes, Cat^+ est un cation monovalent et A est un groupe contenant du

15 soufre ou un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre.

7- Procédé selon la revendication 6 dans lequel on met en contact un dérivé alcoylé de formule $\text{M}(\text{OR}')_x$ dans laquelle R' est un groupe alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence de 1 à 6 atomes de carbone avec une solution dans un solvant du composé phosphoré

20 de formule I dans laquelle Cat^+ est un proton H^+ , R est un groupe alcoyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe alkyl-aryle ayant de 7 à 24 atomes de carbone, X est un groupe de formule SiR''_3 dans lequel R'' est un groupe hydrocarboné, Z est un groupe alkylique bivalent saturé ou non ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe arylique bivalent ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou une groupe bivalent

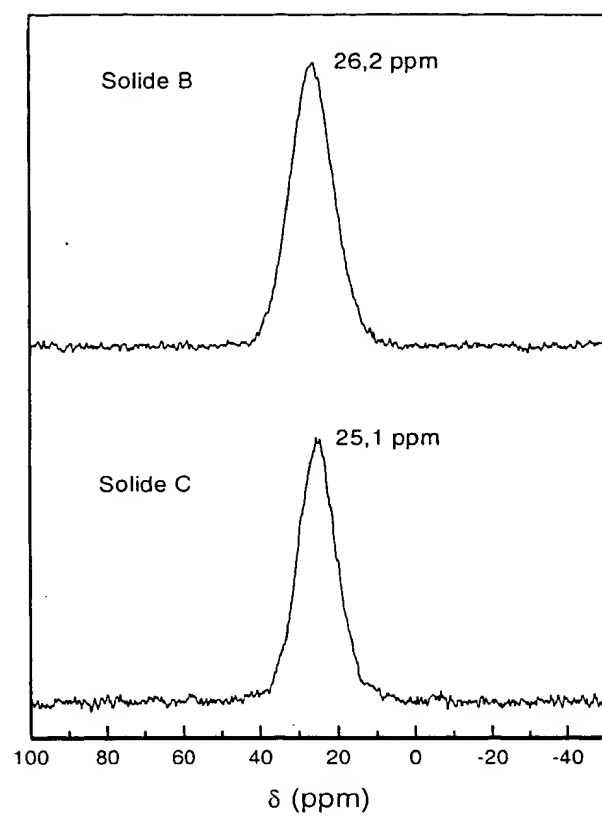
25 alkyl-arylique ou aryl-alkylique ayant de 7 à 24 atomes de carbone et A est un groupe contenant du soufre choisi parmi les groupes thiols et leurs dérivés, les groupes acides sulfoniques et leurs dérivés.

8- Procédé selon la revendication 6 ou 7 dans lequel le composé phosphoré de formule I est un

30 composé dans lequel $m=2$, $q=1$ et $n=p=\text{zéro}$.

9- Procédé selon la revendication 6 ou 7 dans lequel le composé phosphoré de formule I est un composé dans lequel $n=2$, $q=1$ et $m=p=\text{zéro}$.

- 10- Procédé selon l'une des revendications 6 à 9 dans laquelle le composé phosphoré de formule I est un composé dans lequel Z est un groupe alkylique bivalent saturé ayant de 1 à 6 de préférence un groupe polyméthylène.
- 5 11- Procédé selon l'une des revendications 6 à 10 dans laquelle le solvant du composé phosphoré est du tétrahydrofurane ou du diméthylsulfoxyde ou du dichlorométhane ou de l'eau.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Applicants : Alain FORESTIERE et al.

Filed : May 25, 2001

For: MATERIALS COMPRISING ORGANIC GROUPS
CONTAINING SULPHUR AND PHOSPHOROUS, etc.

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
DOCKET NO. PET-1936